

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/22770 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 1/65,
11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10214

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. September 2001 (05.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 45 289.2 13. September 2000 (13.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEINE, Georg
[DE/DE]; Hofstadt 4, 40822 Mettmann (DE). GIESEN,

Brigitte [DE/DE]; Torfbruchstrasse 83a, 40625 Düsseldorf
(DE). ZIGANKE, Kerstin [DE/DE]; Osteroderstr.
14, 40595 Düsseldorf (DE). MÜLLER, Felix [DE/DE];
Meisenstrasse 9, 42555 Velbert (DE). KLEIN, Ralf
[DE/DE]; Rützkansen 39, 42549 Velbert (DE). PEGGAU,
Jörg [DE/DE]; Schienenspur 18, 45357 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: QUICK DRYING WASHING AND CLEANING AGENT, ESPECIALLY WASHING-UP LIQUID

(54) Bezeichnung: SCHNELL TROCKNENDES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL, INSBESONDERE HANDGE-
SCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a surfactant combination containing (a) one or more alkyl ether sulphates, (b) at least one quaternary ammonium compound of formula (I) which result in a substantial improvement in drying and draining quality, and optionally (c) 0 - 50 % of one or more alkyl and/or aryl sulphonates, (d) 0 - 15 % of one or more alkyl sulphates and/or (e) 0 - 20 % of one or more amphoteric surfactants. The surfactant combination can be used as a component of an aqueous, liquid agent for cleaning hard surfaces, particularly crockery.

(57) Zusammenfassung: Eine Tensidkombination enthält (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate, (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel (I), die zur wesentlichen Verbesserung des Trocknungs- und Ablaufverhaltens beiträgt, und gegebenenfalls (c) 0 - 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate, (d) 0 - 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate und/oder (e) 0 - 20 % eines oder mehrerer Amphotenside, wobei die Tensidkombination Bestandteil eines wässrigen, flüssigen Mittels sein kann, das zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr, verwendet werden kann.

WO 02/22770 A1

**"Schnell trocknendes Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere
Handgeschirrspülmittel"**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges tensidhaltiges Reinigungsmittel für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

Im Anschluß an die manuelle feuchte oder nasse Reinigung harter Oberflächen in Haushalt und Gewerbe mit einer wäßrigen tensidhaltigen Lösung werden die feuchten oder nassen harten Oberflächen entweder einfach trocknen gelassen oder in einem weiteren Arbeitsgang getrocknet, üblicherweise mit Hilfe eines saugfähigen Gegenstands. Die Oberflächen trocknen zu lassen ist weniger arbeitsaufwendig, dauert aber länger und führt bei glänzenden (spiegelnden, reflektierenden) harten Oberflächen, beispielsweise aus Glas, Porzellan, Keramik, Kunststoff oder Metall, regelmäßig zur Bildung unerwünschter sichtbarer Rückstände wie Flecken (Wasserflecken) oder Streifen wie auch zu einem Glanzverlust bzw. stumpfen Aussehen. Dies gilt besonders für die manuelle Reinigung von Geschirr, insbesondere Gläsern und anderem Geschirr aus Glas, wenn das Geschirr zunächst in einer sogenannten Spülflotte, einer wäßrigen Lösung eines tensidhaltigen Mittels, üblicherweise bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 45 °C gereinigt und anschließend nicht mit einem saugfähigen Tuch abgetrocknet sondern an der Luft trocknen gelassen wird. Bei der Entnahme eines gereinigten Glases oder Tellers aus der Spülflotte wird die Spülflotte zunächst aus- bzw. abgegossen und Glas oder Teller zum Trocknen abgestellt. Die auf der Oberfläche des Glases oder Tellers verbliebene Spülflottenschicht läuft nun langsam ab, bis schließlich die Spülflottenschicht auf der Oberfläche so dünn geworden ist, daß sie nicht mehr abläuft, sondern nur noch durch (Selbst-) Trocknung abnimmt. Die Trocknung findet auch bereits während des Ablaufs statt.

Die internationale Patentanmeldung **WO 96/18717 A1** (*Colgate-Palmolive Company*) offenbart ein hautmildes flüssiges wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Form einer klaren Mikroemulsion, das Fett- bzw. Badschmutz entfernt sowie auf nicht nachgespülten Oberflächen ein glänzendes Aussehen hinterläßt und 14 bis 24 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes eines C₁₂₋₁₈-Paraffinsulfonats, 2 bis 6 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes eines ethoxylierten C₁₂₋₁₈-Alkylethersulfats und 2 bis 8 Gew.-% eines Betaintensids sowie

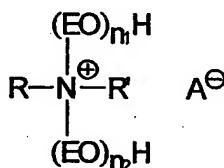
ein nichtionisches Tensid, wenigstens einen Lösungsvermittler, ein Cotensid und einen wasserunlöslichen Kohlenwasserstoff, ein Parfüm oder ein etherisches Öl enthält. Nachteilig ist das ungünstige Trocknungsverhalten derartiger Zusammensetzungen.

Daher besteht der Bedarf, schnelltrocknende, tensidhaltige Reinigungsmittel zur Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, die ein verbessertes Abtrocknungs- und Glanzverhalten aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, das Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten von wäßrigen tensidhaltigen Lösungen zur Reinigung harter Oberflächen weiter deutlich zu verbessern, insbesondere die Trocknung bzw. den Ablauf zu beschleunigen.

Vorliegende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Tensidkombination, enthaltend:

- (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate;
- (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I:



wobei EO = Ethylenoxid, R und R' der gleiche oder verschiedene Alkylreste, $n_1 = 0 - 30$ und $n_2 = 0 - 30$ bedeuten und A ein Gegenion ist; und gegebenenfalls

- (c) 0 – 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate;
- (d) 0 – 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate; und/oder
- (e) 0 – 20 % eines oder mehrerer Amphotenside.

Die Tensidkombination kann erfindungsgemäß Bestandteil eines wäßrigen, flüssigen Mittels sein.

Zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges, flüssiges Mittel, das

- (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate;
- (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I; und
gegebenenfalls
- (c) 0 – 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate;
- (d) 0 – 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate; und/oder
- (e) 0 – 20 % eines oder mehrerer Amphotenside enthält.

Es wurde nämlich überraschenderweise festgestellt, daß der Zusatz von quartären Ammoniumsalzen der Formel I zu Tensidkombinationen bzw. entsprechenden Mitteln erheblich zur Verbesserung des Trocknungs- und Ablaufverhaltens bei gleichbleibender Spülkraft beiträgt. Hierbei spielt offensichtlich eine sonst oft nicht erwünschte Wechselwirkung des quartären Ammoniumsalzes der Formel I mit den Aniontensiden eine Rolle. Vermutlich erfolgt eine Komplexbildung zwischen diesen beiden Komponenten, die im Falle dieser speziellen quartären Ammoniumverbindungen zu einer besonders erhöhten Oberflächenaktivität führt.

Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich als Reinigungsmittel für harte Oberflächen (kurz: Reinigungsmittel) und insbesondere als Handgeschirrspülmittel (kurz: Spülmittel). Hierbei tragen die Amphotenside und besonders die Alkylethersulfate primär zur Reinigungswirkung bei. Die mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I beeinflusst neben den Alkylsulfonaten, Arylsulfonaten, und/oder Alkylsulfaten das Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten äußerst positiv, d.h. sie erhöht insbesondere deutlich die Trocknungsgeschwindigkeit und verringert die Rückstandsbildung.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Mittel zur manuellen Reinigung harter Oberflächen verwendet, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr. Als harte Oberflächen kommen neben Geschirr auch alle übrigen harten Oberflächen, insbesondere aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall, in Haushalt und Gewerbe in Frage. Hauptvorteil der erfindungsgemäßen Tensidkombination, des erfindungsgemäßen Mittels bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung ist das durch die mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I deutlich verbesserte Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten, insbesondere die hohe Trocknungsgeschwindigkeit bzw. kurze Trocknungszeit, die hohe Ablaufgeschwindigkeit bzw.

kurze Ablaufzeit sowie die geringe Rückstandsbildung und der bewahrte Glanz. Unter Trocknung wird hierbei sowohl das Trocknen insgesamt verstanden, insbesondere bis weder optisch noch haptisch Feuchtigkeit auf der Oberfläche wahrnehmbar ist, als auch im besonderen das Trocknen im Anschluß an das Ablaufen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Tensidkombination, des erfindungsgemäßen Mittels bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung ist die weiterhin hohe Reinigungswirkung (Synonyme: Reinigungsleistung oder -vermögen bzw. Spülwirkung, -leistung oder -vermögen), speziell an fetthaltigen Anschmutzungen.

Noch ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Tensidkombination bzw. des erfindungsgemäßen Mittels ist die hohe Lagerstabilität.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 5 bis 26 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlichen Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar. Geeignete Alkohole sind ferner Lial®-Typen sowie die weniger verzweigten Neodor®-Typen (Shell-Corp.). Wird von Fettsäurealkyl- bzw. Talgalkylresten gesprochen, versteht man darunter die durch Hydrierung von der jeweiligen Säure ableitenden Alkylreste.

Wann immer im folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, daß das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient*- (INCI-) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt. Sogenannte Trivialnamen wie „Wasser“, „Honig“ oder „Meersalz“ werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem „International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, Seventh Edition (1997)“ zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101, 17th

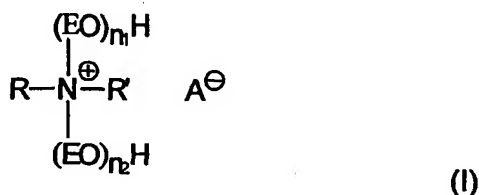
Street NW, Suite 300, Washington, DC 20036, U. S. A., herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise „Polymeric Ethers“, und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise „Surfactants – Cleansing Agents“, zu, die es wiederum näher erläutert. Auf diese wird nachfolgend gegebenenfalls ebenfalls bezug genommen.

Die Angabe CAS bedeutet, daß es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf die gesamte Tensidkombination bzw. das gesamte Mittel.

Quartäre Ammoniumsalze

Das mindestens eine in dieser Erfindung eingesetzte quartäre Ammoniumsalz wird durch Formel I beschrieben:



Hierbei bedeuten EO = Ethylenoxid, R und R' gleiche oder verschiedene Alkylreste und $n_1 = 0 - 30$ und $n_2 = 0 - 30$, wobei A ein Gegenion ist. R kann ein $(\text{C}_5-\text{C}_{26})$ -Alkylrest, bevorzugt ein $(\text{C}_{12}-\text{C}_{22})$ -Talgalkylrest und besonders bevorzugt ein $(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Talgalkylrest sein. R' kann ein $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Alkylrest, insbesondere Ethyl sein. n_1 und n_2 können identische oder nicht identische Werte annehmen, die jeweils in einem Bereich von $0 - 30$, bevorzugt von $1 - 20$, mehr bevorzugt von $1 - 16$ und besonders bevorzugt von $1 - 8$ liegen. Sie können beispielsweise insbesondere die Werte 10, 12 und/oder 14 haben. Das Gegenion A stellt ein einfach negativ geladenes Anion dar, vorzugsweise aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Dihydrogenphosphat, Rho-

danid, Arylsulfat und (C₁-C₅)-Alkylsulfat und ist bevorzugt Methylsulfat oder Ethylsulfat und besonders bevorzugt Ethylsulfat.

Als Reste R kommen in Betracht geradzahlige und ungeradzahlige, gesättigte und ungesättigte, unverzweigte und verzweigte Alkylreste, insbesondere Fettsäurealkylreste, z.B. Capronsäurealkyl, Caprylsäurealkyl, Caprinsäurealkyl, Laurinsäurealkyl, Myristinsäurealkyl, Palmitinsäurealkyl, Stearinsäurealkyl, Arachinsäurealkyl, Behensäurealkyl, Lignocerinsäurealkyl, Cerotinsäurealkyl, Valeriansäurealkyl, Önanthsäurealkyl, Pelargonsäurealkyl, Pentadecansäurealkyl, Margarinsäurealkyl, Pristansäurealkyl, Phytansäurealkyl, Ölsäurealkyl, Erucaäurealkyl, Nervonsäurealkyl, Linolsäurealkyl, Linolensäurealkyl, Arachidonsäurealkyl, Eicosapentaensäurealkyl, Dicosahaensäurealkyl, Ölsäurealkyl, Palmitoleinsäurealkyl, Myristoleinsäurealkyl, Elaidinsäurealkyl, Linolelaidinsäurealkyl, Eleostearinsäurealkyl oder Parinarsäurealkyl.

Der Rest R' kann einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest darstellen, wie z.B. Decyl, Nonyl, Octyl, *n*-Heptyl, (1-6-)Methylheptyl, *n*-Hexyl, (1-5-)Methylhexyl, *n*-Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 3-Ethylpentyl, 1-Propylpentyl, *n*-Butyl, *sek.*-Butyl, Isobutyl, *tert.*-Butyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, *n*-Propyl, Isopropyl, und insbesondere Ethyl.

Für die beiden ethoxylierten Reste kommen jeweils z.B. folgende Reste in Betracht: 2-Hydroxyethyl, Ethylenoxyhydroxyethyl, Diethylenoxyhydroxyethyl, Triethylenoxyhydroxyethyl, Tetraethylenoxyhydroxyethyl, Pentaethylenoxyhydroxyethyl, Hexaethylenoxyhydroxyethyl, Heptaethylenoxyhydroxyethyl, Octaethylenoxyhydroxyethyl, Nonaethylenoxyhydroxyethyl, Decaethylenoxyhydroxyethyl, Undecaethylenoxyhydroxyethyl, Dodecaethylenoxyhydroxyethyl, Tridecaethylenoxyhydroxyethyl, Tetradecaethylenoxyhydroxyethyl, Pentadecaethylenoxyhydroxyethyl, Hexadecaethylenoxyhydroxyethyl, etc.

Besonders bevorzugt wird die quartäre Ammoniumverbindung Talgalkyldi(polyethoxyhydroxyethyl)ethylammonium-Ethylsulfat (Adogen® 66).

Das eine oder die mehreren quartären Ammoniumsalze der Formel I werden in einer Menge von 0,01-10 Gew.-%, bevorzugt 0,05-7 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,05 – 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,2-2 Gew.-% eingesetzt.

Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel enthält Tenside in einer Gesamtmenge von üblicherweise 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% und äußerst bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%. Besonders bevorzugte Anteile liegen beispielsweise bei 18, 25, 32 und/oder 36 Gew.-%.

Neben Alkylethersulfaten, Alkyl- und/oder Arylsulfonaten, Alkylsulfaten und/oder Amphotensiden kann das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere zur Verbesserung von Reinigungswirkung, Ablaufverhalten und/oder Trocknungsverhalten, zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside, nichtionische Tenside und/oder kationische Tenside enthalten.

Die Alkylethersulfate, Alkyl- und/oder Arylsulfonate und/oder Alkylsulfate sowie die weiteren anionischen Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolamin *in situ* zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze.

Alkylethersulfate

Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, *INCI* Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade ($n = 1$ bis 30, vorzugsweise 0,3 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 5). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und

Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 0,3 bis 4 Ethylenoxeinheiten (EO), insbesondere 0,3 bis 2 EO, beispielsweise 0,5 EO; 1,0 EO, 1,3 EO und/oder 2,0 EO wie Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+0,5EO-sulfat, Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+1,3EO-sulfat, Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+2,0EO-sulfat und/oder Mg-C₁₁₋₁₄-Fettalkohol+1,0EO-sulfat.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von üblicherweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere mehr als 6 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 16 Gew.-%.

Alkyl- und/oder Arylsulfonate

Die Alkylsulfonate (*INCI* Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die – sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden – Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (*n*-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (*i*-Ethersulfonate) mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion unterscheidet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat (*INCI* Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).

Bevorzugt eingesetzte Arylsulfonate sind Alkylbenzolsulfonate, wobei die Alkylreste verzweigte und unverzweigte Ketten mit C₁-C₂₀, bevorzugt C₂-C₁₈, besonders bevorzugt C₆-C₁₆ und am meisten bevorzugt C₈-C₁₂ darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele sind hierbei lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und/oder Cumolsulfonat.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Alkyl- und/oder Arylsulfonate in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis

30 Gew.-%, insbesondere 1 bis weniger als 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

Alkylsulfate

In der vorliegenden Erfindung können auch Alkylsulfate wie z.B. Fettalkoholsulfate eingesetzt werden. Geeignete Alkylsulfate sind Sulfate gesättigter und ungesättigter Fettalkohole mit C_6 – C_{22} , bevorzugt C_{10} – C_{18} und besonders bevorzugt von C_{11} – C_{16} . Besonders geeignete Alkylsulfate sind solche mit nativem C-Schnitt $C_{12-14-18}$ und/oder petrochemischem C-Schnitt C_{12-13} , C_{14-15} im Bereich von 0 bis 15 %, bevorzugt 0–10 %, besonders bevorzugt 0–8 %.

Amphotenside

Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

Betaine

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (*INCI* Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel II,



in der R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

X NH, NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S,

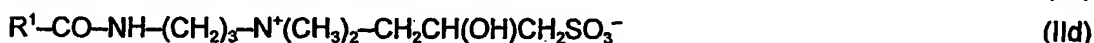
n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

- R^2, R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
 m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
 y 0 oder 1 und
 Y COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine der Formel II mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (IIa), die Alkylamidobetaine der Formel (IIb), die Sulfobetaine der Formel (IIc) und die Amidosulfobetaine der Formel (IId),



in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat.

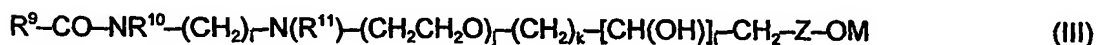
Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (IIa) und (IIb), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (IIb).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine,

Palmitoyl Carnitine, Palm Kerelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypentyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

Alkylamidoalkylamine

Die Alkylamidoalkylamine (*INCI* Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),



in der R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,

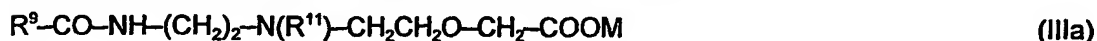
k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,

l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,

Z CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,



in denen R^{11} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoam-

phodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (*INCI* Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der R^{13} ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),



in der R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und

M^u ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M^u in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),



in der R^{16} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{17} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,

R^{18} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{18})COOH$, und

M^w ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),



in der R^{13} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Stearimi-

nodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C₁₂₋₁₅ Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest R¹⁹CO einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure R¹⁹COOH tragen, wobei R¹⁹ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₈-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INCI* unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

Amphotensidkombinationen

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt.

Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain.

Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoterer Tensid aus Gruppe, umfassend Natruimcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (*INCI* Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropan-sulfonat (*INCI* Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropylbetain.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 8 Gew.-%. In noch einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von weniger als 2 Gew.-%.

Weitere Aniontenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere aliphatische Sulfate wie Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)-phosphate.

Geeignete weitere anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel $\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}')\text{SO}_3^-$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C_{16} -Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und fluoridierte anionische Tenside, insbesondere perfluorierte Alkylsulfonate wie Ammonium- $\text{C}_{9/10}$ -Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120) und Perfluorooctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorad® FC 95).

Anionische Sulfobernsteinsäuretenside

Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Eine ausführliche Beschreibung dieser bekan-

nten Aniontenside liefern A. Domsch und B. Irrgang in *Anionic surfactants: organic chemistry* (edited by H. W. Stache; Surfactant science series; volume 56; ISBN 0-8247-9394-3; Marcel Dekker, Inc., New York 1996, S. 501-549).

Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

In den Sulfosuccinaten ist eine bzw. sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem bzw. zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind die Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder acyclischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelaurylpolyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als Tego® Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt) mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

In den Sulfosuccinamaten bzw. Sulfosuccinamiden bildet eine bzw. bilden beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem primären oder sekundären Amin, das einen oder zwei gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder acyclische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste.

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, die im *International Cosmetic Ingredient Dictionary and*

Handbook näher beschrieben sind: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Diheptyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Diisobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Cocoglucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinamate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate und Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium-C₁₆₋₁₈-alkoxypropylensulfosuccinamat.

Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenside sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO-84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester (Texin® 128-P), insbesondere der mit der erfindungsgemäßen ternären Tensidkombination hinsichtlich des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens synergistisch zusammenwirkende Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenside ein oder mehrere Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und/oder Sulfosuccinamide, vorzugsweise Sulfosuccinate und/oder Sulfosuccinamate, insbesondere Sulfosuccinate, in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Nichtionische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere nichtionische Tenside enthalten; üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxylate wie Polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, endgruppenverschlossene Polyglykolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

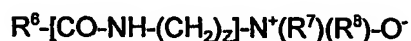
Fettalkoholpolyglykolether

Unter Fettalkoholpolyglykolethern sind erfindungsgemäß mit Ethylen- (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁₀₋₂₂-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise

ethoxylierte C₁₀₋₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 12, besonders bevorzugt von 1 bis 8, äußerst bevorzugt von 2 bis 5, beispielsweise C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO.

Aminoxide

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel VII,



in der R⁶ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden der Formel (VIIa) über eine Carbonylamidoalkylengruppe -CO-NH-(CH₂)_z- und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe -O-(CH₂)_z- an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, steht und

R⁷, R⁸ unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Iso-

stearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonemethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Ein bevorzugtes Aminoxid ist beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocamidopropylaminoxid).

Zuckertenside

Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glycerynglykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen, wie sie etwa in der WO 97/00609 (*Henkel Corporation*) und den darin zitierten Druckschriften beschrieben sind (Seite 4 bis 12), auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise C_{1-22} -Alkoholen oder Glykolen wie Ethylen- und/oder Propylenglykol, wobei die Zuckerhydroxygruppe auch Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolreste tragen kann. Die Ester sind die Reaktionsprodukte einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer Carbonsäure, insbesondere einer C_{6-22} -Fettsäure.

Zuckeramide

Besonders bevorzugte Zuckeramide genügen der Formel $R'C(O)N(R'')[Z]$, in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Acylrest, mit 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 17, insbesondere 7 bis 15, besonders bevorzugt 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, R'' für einen linearen oder ver-

zweigigen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Alkylrest, mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen C₁₋₅-Alkylrest, insbesondere einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, *tert*-Butyl- oder *n*-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrerst, d.h. einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

Alkylpolyglykoside

Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel $R^1O(AO)_a[G]_x$, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 sowie AO für eine Alkylendioxygruppe, z.B. eine Ethylendioxy- oder Propylendioxygruppe, und a für den mittleren Alkoxylierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe (AO)_a auch verschiedene Alkylendioxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylendioxy- oder Propylendioxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw. anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten R¹ der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Besonders bevorzugte APG sind nicht alkoxyliert ($a = 0$) und genügen Formel $RO[G]_x$, in der R wie zuvor für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest, vorzugsweise Glucoserest, und x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1,1 bis 3, insbesondere 1,2 bis 1,6, stehen. Dementsprechend bevorzugte Alkylpolyglykoside sind beispielsweise C_{8-10} - und ein C_{12-14} -Alkylpolyglucosid mit einem DP-Grad von 1,4 oder 1,5, insbesondere C_{8-10} - Alkyl-1,5-glucosid und C_{12-14} -Alkyl-1,4-glucosid.

Kationische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kation tenside; *INCI* Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise K. H. Wallhäußer in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme, 1995) als antimikrobielle Wirkstoffe beschreibt. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind zusätzlich zu den als Trocknungs- und Glanzadditiven verwendeten quartären Ammoniumverbindungen der Formel I die quaternären, z.T. antimikrobiell wirkenden Ammoniumverbindungen (QAV; *INCI* Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} -alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyldimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{18} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist das Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (*INCI* PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der antimikrobiellen kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst anionensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf antimikrobiell wirkende kationische Tenside verzichtet. Als antimikrobiell wirksame Substanzen können Parabene, Benzoessäure und/oder Benzoat, Milchsäure und/oder Lactate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Benzoessäure und/oder Milchsäure.

Lösungsmittel

Der Wassergehalt des erfindungsgemäß wäßrigen Mittels beträgt üblicherweise 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann vorteilhafterweise zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%.

Das Lösungsmittel wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyt sowie Parfüm und Farbstoff und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Zuviel Lösungsmittel kann jedoch einen zu starken Viskositätsabfall bewirken. Schließlich sinkt mit zunehmender Lösungsmittelmenge der Kälte-trübungs- und Klarpunkt des erfindungsgemäßen Mittels.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₂₋₁₅-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die – gegebenenfalls einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten – C₂₋₆-Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9

gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch die C₁₋₆-Alkohole, vorzugsweise Ethanol, *n*-Propanol oder *iso*-Propanol, insbesondere Ethanol.

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, *n*-Butyl Alcohol, *t*-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (*iso*-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG26, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (*n*-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind die einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten Poly-C₂₋₃-alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).

Äußerst bevorzugte Lösungsmittel sind die C₂₋₃-Alkohole Ethanol, *n*-Propanol und/oder *iso*-Propanol, insbesondere Ethanol.

Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

Additive

Neben den erfindungsgemäß zugefügten quartären Ammoniumverbindungen der Formel I kann das erfindungsgemäße Mittel zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens ein oder mehrere weitere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis

3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Als Additive geeignete Tenside sind bestimmte der vorstehend bereits beschriebenen amphoteren Tenside, weiteren anionischen Tenside, nichtionischen Tenside und kationischen Tenside, die an dieser Stelle wiederholt werden. Der Gehalt an tensidischen Additiven ist vorzugsweise so zu wählen, daß der Gesamttensidgehalt in den oben ausgeführten Mengengebieten liegt.

Zu den nachfolgend genannten Additiven sind teilweise ein oder mehrere Handelsnamen in Klammern angegeben, unter denen das jeweilige gewerblich erhältlich ist.

Als Additive geeignete amphotere Tenside sind insbesondere Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (INCI Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethyl-ether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50).

Als Additive geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel $O_3S(C_6H_3R)O(C_6H_3R')SO_3^-$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und die fluorierten anionischen Tenside Ammonium-C_{9/10}-Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120), Perfluorotansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorad® FC 95) sowie die Sulfobernsteinsäuretenside Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO 84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester (Texin® 128 P).

Als Additive geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C₁₀-Dimethylaminoxid (Ammonyx[®] DO), C_{10/14}-Fettalkohol+1,2PO+6,4EO (Dehydol[®] 980), C_{12/14}-Fettalkohol+6EO (Dehydol[®] LS6), C₈-Fettalkohol+1,2PO+9EO (Dehydol[®] O10), FAEO C₁₂₋₁₈ 7 EO (Dehydol LT 7), FAEO C₁₂₋₁₆ 5,5 EO (Dehydol LSS 5,5), FAEO C₉₋₁₃ 5 EO, FAEO C₁₀₋₁₄ 1,2 PO + 6,4 EO, C_{16/20}-Guerbetalkohol+8EO, n-butyl-verschlossen (Dehypon[®] G2084), Gemisch aus mehreren n-Butyl-verschlossenen Niotensiden und C_{8/10}-APG (Dehypon[®] Ke 2555), C_{8/10}-Fettalkohol+1PO+22EO-(2-hydroxydecyl)-ether (Dehypon[®] Ke 3447), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+4PO (Dehypon[®] LS 54 G), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+3PO, methylverschlossen (Dehypon[®] LS 531), C_{12/14}-Fettalkohol+10EO, n-Butyl-verschlossen (Dehypon[®] LS 104 L), C₁₁-Oxoalkohol+8EO (Genapol[®] UD 088), C₁₃-Oxoalkohol+8EO (Genapol[®] X 089), C_{13/15}-Fettalkohol-EO-Addukt, n-Butyl-verschlossen (Plurafac[®] LF 221) und alkoxylierter Fettalkohol (Tegotens[®] EC-11).

Als Additive geeignete weitere kationische Tenside sind insbesondere mit anionischen Tensiden verträgliche kationische Tenside wie quartäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat[®] CPEM).

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan[®] CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (Sokalan[®] CP 10), Polyvinylpyrrolidon PVP und PVP-N-Oxid (Sokalan[®] HP 26) modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan[®] HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet[®] L-77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet[®] L-7608), Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren[®] 5840, Tegopren[®] 5843, Tegopren[®] 5847, Tegopren[®] 5851, Tegopren[®] 5863, Tegopren[®] 5878.

Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (Rewopol[®] CHT 12), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz (Trilon[®] ES 9964) und Acetophosphonsäure (Turpinal[®] SL).

Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Monawet[®] MO-84 R2W, Tegopren[®] 5843 und Tegopren[®] 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas,

insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

Viskosität

Die für das erfindungsgemäße Mittel günstige Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 s^{-1} – gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ *Brookfield LV DV II* und Spindel 25 – im Bereich von 10 bis 5.000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2.000 mPa·s, insbesondere 100 bis 1.000 mPa·s, besonders bevorzugt 150 bis 700 mPa·s, äußerst bevorzugt 200 bis 500 mPa·s, beispielsweise 300 bis 400 mPa·s.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann hierzu – insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels – durch Verdickungsmittel erhöht und/oder – insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels – durch Lösungsmittel verringert werden.

Verdickungsmittel

Zur Verdickung kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich ein oder mehrere Elektrolytsalze und/oder ein oder mehrere polymere Verdickungsmittel enthalten.

Elektrolytsalze

Elektrolytsalze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Salze, die in dem erfindungsgemäßen wäßrigen Mittel in ihre ionischen Bestandteile zerfallen.

Bevorzugt sind die Salze, insbesondere Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, einer anorganischen Säure, vorzugsweise einer anorganischen Säure aus der Gruppe, umfassend die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure und Schwefelsäure, insbesondere die Chloride und Sulfate.

Ein besonders bevorzugtes Elektrolytsalz ist Magnesiumsulfat, insbesondere das auch als Bittersalz bezeichnete und mineralisch als Epsomit vorkommende $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre kann ein Elektrolytsalz auch in Form seines korrespondierenden Säure/Base-Paares eingesetzt werden, beispielsweise Salzsäure und Natriumhydroxid anstatt Natriumchlorid.

Der Gehalt an Elektrolytsalz beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 4 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,3 und 2 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 0,5 und 1 Gew.-%, beispielsweise 0,7 Gew.-%.

Polymere Verdickungsmittel

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickendere Polymere.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guararan, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2-15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen *Keltrol*® erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol*® T (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*® RD (Readily Dispersable).

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbo-mer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen *Carbopol*® erhältlich, z.B. *Carbopol*® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000).

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn*[®] und *Acusol*[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*[®] 33 (vernetzt), *Acusol*[®] 810 und *Acusol*[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere, zu denen etwa die mit einem Allyl-ether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopol*[®] ETD 2623 und *Carbopol*[®] 1382 (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol*[®] AQUA 30 (früher *Carbopol*[®] EX 473).

Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel jedoch frei von polymeren Verdickungsmitteln.

Dicarbonsäure(salze)

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen *Sokalan*[®] DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann – insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% – zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses

Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Daneben können noch ein oder mehrere weitere – insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen – übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (*INCI* Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. *Cutina*® AGS der Fa. *Henkel KGaA*, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die *Euperlane*® der Fa. *Henkel KGaA*), SRP (soil repellent polymers), PEG-Terephthalate, Farbstoffe, Bleichmittel (z.B. Wasserstoffperoxid), Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als *Myacide*® BT oder als *Boots Bronopol BT* von der Firma *Boots* gewerblich erhältlich ist) sowie Hautgefühlverbessernde oder pflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Polypropylenglykol, Nutrilan™, Chitosan™, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein. Zur Leistungssteigerung können geringe Mengen Enzyme eingesetzt werden. Bevorzugt sind Proteasen (z.B. BLAP (Henkel), Savinase (NOVO), Durazym (NOVO), Maxapemm, etc.), Amylasen (z.B. Fermamyl (NOVO), etc.), Lipasen (z.B. Lipolase (NOVO), etc.), Peroxidasen, Gluconasen, Cellulasen, Mannasen, usw., in Mengen von vorzugsweise 0,001 bis 1,5 % und besonders bevorzugt weniger als 0,5 %.

pH-Wert

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter

Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 6 bis 7, bevorzugt ist.

Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (*INC/* Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, *INC/* Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

Herstellung

Das erfindungsgemäße Mittel läßt sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside, die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumsalze der Formel I und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengemengt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Anschließend wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt.

Beispiele

Beispielhafte Zusammensetzungen für die erfindungsgemäßen Mittel können z.B. sein:

Tabelle 1

Zusammensetzung	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
Na-C ₁₂₋₁₄ ⁻ Fettalkohol+1,3EO-sulfat	16	—	—	32	—	10	10	10	10	10	—
Na-C ₁₂₋₁₆ -Fettalkohol+2EO-sulfat	—	5	5	—	14	—	—	—	—	—	22
FAS C ₁₂₋₁₆	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20	—
Na/Mg-C ₁₂ -LAS	—	15	15	—	—	—	—	—	—	—	—
sek. Na/Mg-C ₁₃₋₁₇ ⁻ Alkansulfonat ^[a]	8	—	—	—	—	—	10	—	—	—	11
Cocoamidopropylbetain	8	—	5	7	3	—	—	—	—	—	11
APG 600	—	—	—	2	4	—	—	—	—	—	—
Adogen 66	2	1	1	2	1	2	1	1	1	1	2
FAEO C ₉₋₁₃ · 5 EO	—	—	—	—	—	2,5	—	0,5	—	—	—
Dehydol 980 (FAEO C ₁₀₋₁₄ · 1,2 PO + 6,4 EO)	—	—	—	—	—	—	2	—	0,5	—	—
Dehydol LT 7 (FAEO C ₁₂₋₁₈ · 7 EO)	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
Dehydol LSS 5,5 (FAEO C ₁₂₋₁₆ · 5,5 EO)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	5
Dimethylaminoxid	—	—	—	—	—	7,5	—	6	6	6	—
Na/NH ₄ -Cumolsulfonat	—	—	—	—	—	3	3	3	3	3	—
Ethanol, Wasser, Parfüm, Farbstoff, Hilfsmittel, Additive	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

^[a] Hostapur[®] SAS 60 (Clariant)

Tests

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 – E11 wurden hergestellt und zum Vergleich auch das nicht-erfindungsgemäße Mittel V1. Der pH-Wert wurde jeweils auf einen Wert von etwa 6,6 eingestellt. In den Tabellen 1 und 2 ist jeweils die Zusammensetzung in Gew.-% wiedergegeben. Zum Vergleich dienten weiterhin die im Handel erhältlichen Handgeschirrspülmittel V2 bis V4, deren analysierte Zusammensetzung in Gew.-% Tabelle 2 wiedergibt ("—") bedeutet dementsprechend für V2 bis V4 "analytisch nicht ermittelt", während "+" für "laut Analyse vorhanden, aber nicht quantitativ bestimmt" steht).

Tabelle 2

Zusammensetzung	V1	V2	V3	V4
Na-C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+1,3EO-sulfat	10	27,5	–	–
Mg-C ₁₁₋₁₄ -Fettalkohol+1EO-sulfat	–	–	13	–
Na-C ₁₁₋₁₄ -Fettalkohol+1EO-sulfat	–	–	15	–
Na-C ₁₂₋₁₆ -Fettalkohol+2EO-sulfat	–	–	–	6,3
sek. Na-C ₁₃₋₁₇ -Alkansulfonat ^[a]	16	–	–	11,6
Cocoamidopropylbetain	5	2,5	–	–
Dimethylkokosalkylammoniumbetain	–	–	2,2	–
C ₁₂₋₁₆ -Fettalkohol-1.4-glucosid	–	2,5	–	–
N-Methyl-C ₁₂₋₁₆ -Fettsäureglucamid	–	–	1,3	–
Dimethylkokosalkylaminoxid	–	–	1,5	–
C ₉₋₁₃ -Alkoholethoxylat, aliphatisch	–	–	4,5	1
Ethanol	8	8	6,5	–
Bernsteinsäure-Glutarsäure- Adipinsäure-Gemisch als Na-Salz	–	3,3	–	–
Citronensäure·H ₂ O	0,1	–	–	–
Parfüm	0,45	+	–	+
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

^[a] Hostapur® SAS 60 (Clariant)

Trocknungsgeschwindigkeit

Zur Prüfung der Trocknungsgeschwindigkeit wurde für die Mittel E1 – E11 und V2 bis V4 der zeitliche Verlauf der Gewichtsabnahme von mit Reinigungsmittellösung benetzten Glastellern verfolgt.

Die Temperatur der Reinigungsmittellösung (Spülflotte) betrug hierbei ebenso wie die der Teller 20 °C, der Spülflottenauftrag pro Glasteller mindestens 0,05 g und die Konzentration 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte. Zunächst wurden flache Glasteller, deren Trockengewicht zuvor bestimmt worden war, für etwa 10 sec mit einem Innendurchmesser von 16,5 cm mit einer kompressorbetriebenen Airbrush-Sprühdüse fein mit einer hauchdünnen Schicht der Spülflotte besprüht. Dabei wurde der Teller etwa im Winkel von 90° zu dem Sprühstrahl gehalten. Die Sprühzeit von etwa 10 sec, in der mindestens 0,05 g Spülflotte auf einen Teller aufgebracht werden, war in Vorversuchen ermittelt worden. Der Teller wurde dann auf eine mit einem Computer

verbundene Waage gestellt und ab einer Benetzung des Teller mit noch 0,05 g Spülflotte, d.h. ab einem um 0,05 g über dem Gewicht des trockenen Tellers liegenden Gewichts, bis zur vollständigen Trockenheit des Tellers, d.h. bis zum Erreichen des Gewichts des trockenen Tellers, vom Computer sekundlich das Gewicht des Tellers festgehalten. Die Luftfeuchtigkeit wurde mittels eines Hygrometers bestimmt, das unmittelbar neben der Waage platziert war, und betrug zwischen 35 und 46 % r. L. (relative Luftfeuchtigkeit). Für jede Spülflotte wurden 6 Messungen durchgeführt.

Ein Vergleich der Mittelwerte aus 6 Messungen führt zu folgendem Ergebnis: Die Trockengeschwindigkeit der SAS-haltigen Formeln (ES-99-157 und Palmolive Ultra) erscheint geringfügig höher als die der SAS-freien Formeln Pril Supra und Fairy Ultra.

Aus den Mittelwerten der jeweils 6 Messungen ergab sich folgende Reihenfolge abnehmender Trocknungsgeschwindigkeit: $E1 - E11 > V2 > V3 > V4$. Die erfindungsgemäßen Mittel zeigten also eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit, d.h. schnellere Trocknung bzw. ein besseres Trocknungsverhalten, als die vier Vergleichsmittel.

In einem weiteren Test werden die zu prüfenden Spülmittel in Anwendungskonzentration (2 ml Lösung / 5000 ml Wasser; 16 °dH) gelöst, schwarze Teller eingetaucht, ca. 60 s in der 40 °C warmen Spülflotte belassen und danach rasch aus der Flotte gezogen. Mittels einer Digitalkamera / Videokamera wird der Trockenverlauf zeitlich aufgenommen. Die Trocknungszeiten betragen im Mittel ca. 3 min, wobei die erfindungsgemäßen Rezepturen deutlich schneller trocknen.

Ablaufgeschwindigkeit

Zur Prüfung der Ablaufgeschwindigkeit wurde für die Mittel E1 – E11 sowie V1 bis V3 der zeitliche Verlauf der Gewichtsabnahme von Sektflöten mit Auslauf verfolgt, die zunächst mit Reinigungsmittellösung (Spülflotte) gefüllt und dann leer laufen gelassen wurden.

Dabei fällt der Füllstand der Sektflöte rasch ab, während oberhalb des sinkenden Füllstandes das zu hinsichtlich der Geschwindigkeit zu untersuchende Abfließen der Spülflotte einsetzt. Sobald der Füllstand auf die Höhe des Auslaufs und damit auf Null abgefallen ist, findet nur noch das hier interessierende Abfließen statt. Das Abfließen endet, wenn schließlich die Spülflotten-

schicht auf der Glasoberfläche so dünn geworden ist, daß sie nicht mehr abläuft, sondern nur noch durch Trocknung abnimmt.

In einem luftdichten Kunststoffkasten wurde hierzu eine Waage installiert. Über eine Schnittstelle wurde mit einem Computer die Gewichtsabnahme für einen Zeitraum von 5 Minuten sekundlich erfasst. Um nur das Abfließen zu erfassen, wurden die ersten 12 Sekunden für die Auswertung nicht berücksichtigt. Die Sektklappen wurden mittels einer Pumpe mit der auf 45 °C temperierten Spülflotte bestückt. Die Konzentration betrug 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte. Der unten am Kelch der Sektklappe angebrachte rohrförmige Auslauf hatte einen Durchmesser von 15 mm und führte die ablaufende Spülflotte über die Waage hinweg ab. Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden bei den Messungen mit einem Hygrometer überwacht. Für jede Spülflotte wurden 10 Messungen durchgeführt.

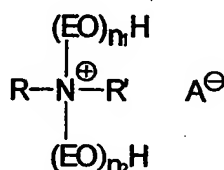
Gemittelt über jeweils 10 Messungen ergab sich folgende Reihenfolge abnehmender Ablaufgeschwindigkeit: $E1 - E11 > V2 > V3 > V1$. Die erfindungsgemäßen Mittel zeigten also eine höhere Ablaufgeschwindigkeit, d.h. ein schnelleres Abfließen bzw. ein besseres Ablaufverhalten, als die drei Vergleichsmittel.

Patentansprüche

1. Tensidkombination, enthaltend:

(a) ein oder mehrere Alkylethersulfate;

(b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I:



wobei EO = Ethylenoxid, R und R' der gleiche oder verschiedene Alkylreste, $n_1 = 0 - 30$ und $n_2 = 0 - 30$ bedeuten und A ein Gegenion ist; und gegebenenfalls

(c) 0 – 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate;

(d) 0 – 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate; und/oder

(e) 0 – 20 % eines oder mehrerer Amphotenside.

2. Wässriges, flüssiges Mittel,

dadurch gekennzeichnet, daß es die Tensidkombination nach Anspruch 1 enthält.

3. Mittel nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, daß in der quartären Ammoniumverbindung der Formel I R ein $(\text{C}_5\text{-C}_{26})$ -Alkylrest, bevorzugt ein $(\text{C}_{12}\text{-C}_{22})$ -Talgalkylrest und besonders bevorzugt ein $(\text{C}_{16}\text{-C}_{18})$ -Talgalkylrest ist und R' ein $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkylrest, insbesondere Ethyl ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 und 3,

dadurch gekennzeichnet, daß das Gegenion A der Formel I ein einfach negativ geladenes Anion ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Dihydrogenphosphat, Rhodanid, Arylsulfat und/oder bevorzugt $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ -Alkylsulfat, bevorzugt Methyl- oder Ethylsulfat und besonders bevorzugt Ethylsulfat ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel, ein oder mehrere Additive, ein oder mehrere Verdickungsmittel, ein oder mehrere Dicarbonsäuresalze und/oder ein oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Viskosität von 10 bis 5.000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2.000 mPa·s, insbesondere 100 bis 1.000 mPa·s, besonders bevorzugt 150 bis 700 mPa·s, äußerst bevorzugt 200 bis 500 mPa·s, aufweist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen pH-Wert von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 6 bis 7, aufweist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere ein oder mehrere Puffer-Substanzen, vorzugsweise komplexbildende oder chelatisierende Puffer-Substanzen, insbesondere Citronensäure und/oder Citrate, enthält.
9. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/10214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D1/65 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 994 285 A (JOGUN SUZANNE M ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) column 1, line 8 - line 14 column 2, line 40 - line 50 column 2, line 54 - column 3, line 24 column 5, line 25 - line 29; claims 1,3; examples	1-9
X	US 5 962 388 A (FLORA JEFFREY LAWRENCE ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 1, line 15 - column 2, line 6 column 4, line 51 - column 5, line 32 claims 1,5-7	1-9
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2002

Date of mailing of the international search report

21/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Giесе, H-H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10214

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 43388 A (SCHEIBEL JEFFREY JOHN;ASANO KAORI ; PROCTER & GAMBLE (US)) 20 November 1997 (1997-11-20) page 2, line 20 - line 26; claims 1,10,12,13,19,21; examples	1-9
X	GB 2 334 723 A (RECKITT & COLMANN PROD LTD) 1 September 1999 (1999-09-01) page 2, line 6 -page 3, line 21 page 4, line 25 - line 29; claims 1,3,8,12,14	1-9
A	WO 96 12000 A (PROCTER & GAMBLE) 25 April 1996 (1996-04-25) page 2, paragraph 3; claims 1,4,7	1-3
A	DE 198 13 059 A (HENKEL KGAA) 30 September 1999 (1999-09-30) page 2, line 16 - line 39; claim 1	1-3
P,A	US 6 136 769 A (BAECK ANDRECESAR ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 1, line 52 -column 2, line 41 column 4, line 7 - line 10; claim 1	1-3,9
P,A	US 6 235 696 B1 (BERNECKER ULLRICH ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) column 1, line 55 - line 61; claims 1,3,7	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10214

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5994285	A	30-11-1999	AU	6048500 A	02-01-2001
			WO	0077137 A1	21-12-2000
US 5962388	A	05-10-1999	CN	1284126 T	14-02-2001
			EP	1047765 A1	02-11-2000
			WO	9927066 A1	03-06-1999
			EP	1047763 A1	02-11-2000
			WO	9935227 A1	15-07-1999
WO 9743388	A	20-11-1997	BR	9709321 A	10-08-1999
			BR	9709587 A	25-04-2000
			BR	9710444 A	17-08-1999
			BR	9710445 A	17-08-1999
			BR	9710446 A	17-08-1999
			BR	9710667 A	17-08-1999
			BR	9710675 A	17-08-1999
			BR	9710676 A	17-08-1999
			BR	9710678 A	17-08-1999
			BR	9710679 A	17-08-1999
			BR	9710680 A	17-08-1999
			CA	2255003 A1	27-11-1997
			CA	2255005 A1	20-11-1997
			CA	2255006 A1	20-11-1997
			CA	2255011 A1	27-11-1997
			CA	2255594 A1	20-11-1997
			CN	1230213 A	29-09-1999
			CN	1232489 A	20-10-1999
			CN	1225677 A	11-08-1999
			CN	1225678 A	11-08-1999
			CN	1225673 A	11-08-1999
			CN	1225669 A	11-08-1999
			CN	1225675 A	11-08-1999
			CN	1225668 A	11-08-1999
			CZ	9803717 A3	14-04-1999
			CZ	9803718 A3	17-03-1999
			EP	0906392 A2	07-04-1999
			EP	0906403 A1	07-04-1999
			EP	0918833 A1	02-06-1999
			EP	0912686 A2	06-05-1999
			EP	0906382 A1	07-04-1999
			EP	0912669 A2	06-05-1999
			EP	0907705 A1	14-04-1999
			EP	0906385 A1	07-04-1999
			EP	0906386 A1	07-04-1999
			EP	0906405 A1	07-04-1999
			GB	2317390 A	25-03-1998
			JP	11510554 T	14-09-1999
			JP	11512782 T	02-11-1999
			JP	11511794 T	12-10-1999
			JP	11511795 T	12-10-1999
			JP	11511796 T	12-10-1999
			JP	11511797 T	12-10-1999
			JP	11511799 T	12-10-1999
			JP	2000504061 T	04-04-2000
			WO	9744417 A1	27-11-1997
			WO	9744425 A2	27-11-1997
			WO	9744431 A1	27-11-1997
			WO	9744418 A1	27-11-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10214

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9743388	A	WO 9744419 A2	27-11-1997
GB 2334723	A	01-09-1999	
		AU 740539 B2	08-11-2001
		AU 2530299 A	15-09-1999
		BR 9908296 A	31-10-2000
		EP 1056821 A1	06-12-2000
		WO 9943773 A1	02-09-1999
WO 9612000	A	25-04-1996	
		WO 9612000 A1	25-04-1996
		AU 1288195 A	06-05-1996
		AU 3686995 A	06-05-1996
		BR 9408622 A	16-09-1997
		BR 9509349 A	25-11-1997
		CA 2202505 A1	25-04-1996
		CN 1168691 A	24-12-1997
		CZ 9701109 A3	17-09-1997
		CZ 9701110 A3	17-09-1997
		EP 0785978 A1	30-07-1997
		EP 0833884 A1	08-04-1998
		EP 0785981 A1	30-07-1997
		HU 77805 A2	28-08-1998
		HU 78084 A2	30-08-1999
		JP 10507469 T	21-07-1998
		JP 10509468 T	14-09-1998
		TR 960312 A2	21-06-1996
		TR 960313 A2	21-06-1996
		WO 9700929 A1	09-01-1997
		WO 9612004 A1	25-04-1996
		US 5981466 A	09-11-1999
DE 19813059	A	30-09-1999	
		DE 19813059 A1	30-09-1999
		WO 9910458 A1	04-03-1999
US 6136769	A	24-10-2000	
		BR 9710446 A	17-08-1999
		BR 9710668 A	17-08-1999
		BR 9710669 A	17-08-1999
		BR 9710670 A	17-08-1999
		BR 9710671 A	17-08-1999
		BR 9710672 A	17-08-1999
		BR 9710673 A	17-08-1999
		BR 9710674 A	17-08-1999
		BR 9710677 A	17-08-1999
		BR 9710679 A	17-08-1999
		BR 9710680 A	17-08-1999
		CA 2255008 A1	20-11-1997
		CA 2255009 A1	20-11-1997
		CA 2255011 A1	27-11-1997
		CA 2255012 A1	20-11-1997
		CA 2255594 A1	20-11-1997
		CN 1225679 A	11-08-1999
		CN 1225681 A	11-08-1999
		CN 1225669 A	11-08-1999
		CN 1225670 A	11-08-1999
		CN 1225680 A	11-08-1999
		CN 1225671 A	11-08-1999
		CN 1225676 A	11-08-1999
		CN 1225668 A	11-08-1999
		CZ 9803712 A3	12-05-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10214

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6136769	A		CZ 9803713 A3	14-04-1999
			CZ 9803714 A3	14-04-1999
			CZ 9803715 A3	12-05-1999
			CZ 9803717 A3	14-04-1999
			CZ 9803718 A3	17-03-1999
			EP 0906400 A2	07-04-1999
			EP 0912675 A2	06-05-1999
			EP 0912667 A2	06-05-1999
			EP 0912697 A2	06-05-1999
			EP 0912668 A2	06-05-1999
			EP 0906382 A1	07-04-1999
			EP 0912692 A1	06-05-1999
			EP 0901518 A1	17-03-1999
			EP 0912693 A2	06-05-1999
			EP 0906385 A1	07-04-1999
			EP 0906386 A1	07-04-1999
			GB 2317390 A	25-03-1998
			HU 9902657 A2	28-12-1999
			HU 9902671 A2	28-12-1999
			HU 9902800 A2	28-12-1999
			HU 9902832 A2	28-12-1999
			JP 11511777 T	12-10-1999
			JP 11511786 T	12-10-1999
			JP 11511787 T	12-10-1999
US 6235696	B1	22-05-2001	DE 19736906 A1	04-03-1999
			DE 19741911 C1	14-01-1999
			AU 8807698 A	22-02-1999
			AU 9263198 A	16-03-1999
			AU 9435498 A	16-03-1999
			WO 9906518 A1	11-02-1999
			WO 9909943 A1	04-03-1999
			WO 9909944 A1	04-03-1999
			WO 9910468 A1	04-03-1999
			WO 9910457 A1	04-03-1999
			WO 9909940 A1	04-03-1999
			WO 9910463 A1	04-03-1999
			WO 9910458 A1	04-03-1999
			WO 9910460 A1	04-03-1999
			WO 9910309 A1	04-03-1999
			WO 9910469 A1	04-03-1999
			WO 9910471 A1	04-03-1999
			WO 9910470 A1	04-03-1999
			WO 9909938 A1	04-03-1999
			WO 9910319 A1	04-03-1999
			WO 9910461 A1	04-03-1999
			WO 9909935 A2	04-03-1999
			WO 9910459 A1	04-03-1999
			WO 9909942 A1	04-03-1999
			EP 1007613 A1	14-06-2000
			EP 1007619 A1	14-06-2000
			EP 1007614 A1	14-06-2000
			EP 1007500 A1	14-06-2000
			EP 1006992 A1	14-06-2000
			EP 1007508 A1	14-06-2000
			EP 1007620 A1	14-06-2000
			JP 2001513535 T	04-09-2001
			JP 2001514160 T	11-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10214

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6235696	B1	JP 2001514166 T	11-09-2001
		JP 2001514302 T	11-09-2001
		JP 2001514306 T	11-09-2001
		JP 2001514307 T	11-09-2001
		US 6300297 B1	09-10-2001
		US 6235913 B1	22-05-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D1/65 C11D11/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 994 285 A (JOGUN SUZANNE M. ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 14 Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 50 Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 24 Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 29; Ansprüche 1,3; Beispiele	1-9
X	US 5 962 388 A (FLORA JEFFREY LAWRENCE ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 2, Zeile 6 Spalte 4, Zeile 51 - Spalte 5, Zeile 32 Ansprüche 1,5-7	1-9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Januar 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/01/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Giese, H-H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 43388 A (SCHEIBEL JEFFREY JOHN;ASANO KAORI ; PROCTER & GAMBLE (US)) 20. November 1997 (1997-11-20) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 26; Ansprüche 1,10,12,13,19,21; Beispiele	1-9
X	GB 2 334 723 A (RECKITT & COLMANN PROD LTD) 1. September 1999 (1999-09-01) Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 21 Seite 4, Zeile 25 - Zeile 29; Ansprüche 1,3,8,12,14	1-9
A	WO 96 12000 A (PROCTER & GAMBLE) 25. April 1996 (1996-04-25) Seite 2, Absatz 3; Ansprüche 1,4,7	1-3
A	DE 198 13 059 A (HENKEL KGAA) 30. September 1999 (1999-09-30) Seite 2, Zeile 16 - Zeile 39; Anspruch 1	1-3
P,A	US 6 136 769 A (BAECK ANDRECESAR ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 1, Zeile 52 -Spalte 2, Zeile 41 Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 10; Anspruch 1	1-3,9
P,A	US 6 235 696 B1 (BERNECKER ULLRICH ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 61; Ansprüche 1,3,7	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5994285	A	30-11-1999	AU 6048500 A WO 0077137 A1	02-01-2001 21-12-2000
US 5962388	A	05-10-1999	CN 1284126 T EP 1047765 A1 WO 9927066 A1 EP 1047763 A1 WO 9935227 A1	14-02-2001 02-11-2000 03-06-1999 02-11-2000 15-07-1999
WO 9743388	A	20-11-1997	BR 9709321 A BR 9709587 A BR 9710444 A BR 9710445 A BR 9710446 A BR 9710667 A BR 9710675 A BR 9710676 A BR 9710678 A BR 9710679 A BR 9710680 A CA 2255003 A1 CA 2255005 A1 CA 2255006 A1 CA 2255011 A1 CA 2255594 A1 CN 1230213 A CN 1232489 A CN 1225677 A CN 1225678 A CN 1225673 A CN 1225669 A CN 1225675 A CN 1225668 A CZ 9803717 A3 CZ 9803718 A3 EP 0906392 A2 EP 0906403 A1 EP 0918833 A1 EP 0912686 A2 EP 0906382 A1 EP 0912669 A2 EP 0907705 A1 EP 0906385 A1 EP 0906386 A1 EP 0906405 A1 GB 2317390 A JP 11510554 T JP 11512782 T JP 11511794 T JP 11511795 T JP 11511796 T JP 11511797 T JP 11511799 T JP 2000504061 T WO 9744417 A1 WO 9744425 A2 WO 9744431 A1 WO 9744418 A1	10-08-1999 25-04-2000 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 17-08-1999 27-11-1997 20-11-1997 20-11-1997 27-11-1997 20-11-1997 29-09-1999 20-10-1999 11-08-1999 11-08-1999 11-08-1999 11-08-1999 11-08-1999 11-08-1999 14-04-1999 17-03-1999 07-04-1999 07-04-1999 02-06-1999 06-05-1999 07-04-1999 06-05-1999 14-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 07-04-1999 25-03-1998 14-09-1999 02-11-1999 12-10-1999 12-10-1999 12-10-1999 12-10-1999 12-10-1999 04-04-2000 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997 27-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9743388 A		WO 9744419 A2	27-11-1997
GB 2334723 A	01-09-1999	AU 740539 B2	08-11-2001
		AU 2530299 A	15-09-1999
		BR 9908296 A	31-10-2000
		EP 1056821 A1	06-12-2000
		WO 9943773 A1	02-09-1999
WO 9612000 A	25-04-1996	WO 9612000 A1	25-04-1996
		AU 1288195 A	06-05-1996
		AU 3686995 A	06-05-1996
		BR 9408622 A	16-09-1997
		BR 9509349 A	25-11-1997
		CA 2202505 A1	25-04-1996
		CN 1168691 A	24-12-1997
		CZ 9701109 A3	17-09-1997
		CZ 9701110 A3	17-09-1997
		EP 0785978 A1	30-07-1997
		EP 0833884 A1	08-04-1998
		EP 0785981 A1	30-07-1997
		HU 77805 A2	28-08-1998
		HU 78084 A2	30-08-1999
		JP 10507469 T	21-07-1998
		JP 10509468 T	14-09-1998
		TR 960312 A2	21-06-1996
		TR 960313 A2	21-06-1996
		WO 9700929 A1	09-01-1997
		WO 9612004 A1	25-04-1996
		US 5981466 A	09-11-1999
DE 19813059 A	30-09-1999	DE 19813059 A1	30-09-1999
		WO 9910458 A1	04-03-1999
US 6136769 A	24-10-2000	BR 9710446 A	17-08-1999
		BR 9710668 A	17-08-1999
		BR 9710669 A	17-08-1999
		BR 9710670 A	17-08-1999
		BR 9710671 A	17-08-1999
		BR 9710672 A	17-08-1999
		BR 9710673 A	17-08-1999
		BR 9710674 A	17-08-1999
		BR 9710677 A	17-08-1999
		BR 9710679 A	17-08-1999
		BR 9710680 A	17-08-1999
		CA 2255008 A1	20-11-1997
		CA 2255009 A1	20-11-1997
		CA 2255011 A1	27-11-1997
		CA 2255012 A1	20-11-1997
		CA 2255594 A1	20-11-1997
		CN 1225679 A	11-08-1999
		CN 1225681 A	11-08-1999
		CN 1225669 A	11-08-1999
		CN 1225670 A	11-08-1999
		CN 1225680 A	11-08-1999
		CN 1225671 A	11-08-1999
		CN 1225676 A	11-08-1999
		CN 1225668 A	11-08-1999
		CZ 9803712 A3	12-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung:

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 01/10214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6136769 A		CZ 9803713 A3	14-04-1999
		CZ 9803714 A3	14-04-1999
		CZ 9803715 A3	12-05-1999
		CZ 9803717 A3	14-04-1999
		CZ 9803718 A3	17-03-1999
		EP 0906400 A2	07-04-1999
		EP 0912675 A2	06-05-1999
		EP 0912667 A2	06-05-1999
		EP 0912697 A2	06-05-1999
		EP 0912668 A2	06-05-1999
		EP 0906382 A1	07-04-1999
		EP 0912692 A1	06-05-1999
		EP 0901518 A1	17-03-1999
		EP 0912693 A2	06-05-1999
		EP 0906385 A1	07-04-1999
		EP 0906386 A1	07-04-1999
		GB 2317390 A	25-03-1998
		HU 9902657 A2	28-12-1999
		HU 9902671 A2	28-12-1999
		HU 9902800 A2	28-12-1999
		HU 9902832 A2	28-12-1999
		JP 11511777 T	12-10-1999
		JP 11511786 T	12-10-1999
		JP 11511787 T	12-10-1999
US 6235696 B1	22-05-2001	DE 19736906 A1	04-03-1999
		DE 19741911 C1	14-01-1999
		AU 8807698 A	22-02-1999
		AU 9263198 A	16-03-1999
		AU 9435498 A	16-03-1999
		WO 9906518 A1	11-02-1999
		WO 9909943 A1	04-03-1999
		WO 9909944 A1	04-03-1999
		WO 9910468 A1	04-03-1999
		WO 9910457 A1	04-03-1999
		WO 9909940 A1	04-03-1999
		WO 9910463 A1	04-03-1999
		WO 9910458 A1	04-03-1999
		WO 9910460 A1	04-03-1999
		WO 9910309 A1	04-03-1999
		WO 9910469 A1	04-03-1999
		WO 9910471 A1	04-03-1999
		WO 9910470 A1	04-03-1999
		WO 9909938 A1	04-03-1999
		WO 9910319 A1	04-03-1999
		WO 9910461 A1	04-03-1999
		WO 9909935 A2	04-03-1999
		WO 9910459 A1	04-03-1999
		WO 9909942 A1	04-03-1999
		EP 1007613 A1	14-06-2000
		EP 1007619 A1	14-06-2000
		EP 1007614 A1	14-06-2000
		EP 1007500 A1	14-06-2000
		EP 1006992 A1	14-06-2000
		EP 1007508 A1	14-06-2000
		EP 1007620 A1	14-06-2000
		JP 2001513535 T	04-09-2001
		JP 2001514160 T	11-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6235696	B1	JP 2001514166 T	11-09-2001
		JP 2001514302 T	11-09-2001
		JP 2001514306 T	11-09-2001
		JP 2001514307 T	11-09-2001
		US 6300297 B1	09-10-2001
		US 6235913 B1	22-05-2001